



11002 U.S. PRO

09/865323



06/25/01

# 2

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 28 224.5  
**Anmeldetag:** 07. Juni 2000  
**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen/DE  
**Bezeichnung:** Mischungen von Schwefelsäureestern  
**IPC:** C 07 C, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. April 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

### Mischungen von Schwefelsäureestern

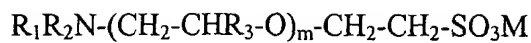
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mischungen von Schwefelsäureestern und  
5 spezielle Schwefelsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung  
als Färbereihilfsmittel.

Bei der Färbung von Textilien werden Egalisiermittel als Hilfsmittel eingesetzt. Bei  
diesen Egalisiermitteln handelt es sich um grenzflächenaktive Substanzen, welche  
10 die Aufgabe haben, die zu färbende Faser oder Fasermischung gut zu benetzen, das  
Durchfärben der Fasern zu fördern und ein zu schnelles, unegales Aufziehen der  
Farbstoffe beim Färbeprozess zu verhindern. Durch den Einsatz der Egalisiermittel  
kann somit ein gleichmäßiges und einheitliches Färbeergebnis erreicht werden.

15 Das Färben von stickstoffhaltigen Fasermaterialien, insbesondere von Wolle, erfolgt  
geeigneterweise mit anionischen Farbstoffen, wie z.B. Säurefarbstoffen, 1:1-Metall-  
komplexfarbstoffen, 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, Chromfarbstoffen oder deren  
Mischungen.

20 Aus dem Stand der Technik sind bereits verschiedenste Egalisiermittel für die  
Färbung von Textilmaterialien, insbesondere Wolle, mit den angeführten Farbstoffen  
bekannt. Bekannt ist beispielsweise die Verwendung von Phosphorsäureestern (DE-  
A-16 19 372 und DE-A-19 46 058).

25 Bekannt ist ferner aus der DE-A-19 40 178 die Verwendung von Polyalkylenglykol-  
etherketten aufweisenden Ethansulfonsäureverbindungen oder deren Quaternisie-  
rungsprodukten als Egalisiermittel für das Färben stickstoffhaltiger Fasermaterialien  
mit Säurefarbstoffen oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffen. Die Polyalkylenglykol-  
etherketten aufweisenden Ethansulfonsäureverbindungen besitzen dabei folgende  
30 Strukturformel



wobei

5  $R_1$  für einen  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Alkyl-, einen  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Alkenyl- oder  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Cycloalkylrest,

$R_2$  für  $CH_3$  oder eine der Gruppierungen  $-(CH_2-CHR_3-O)_nH$  oder  $-(CH_2-CHR_3-O)_n-CH_2-CH_2-SO_3M$ ,

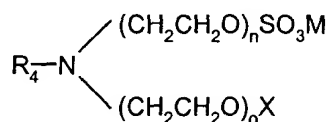
10

$R_3$  für H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  oder Phenyl steht,

M ein Kation darstellt und die Summe aus  $m+n$  eine Zahl von 5-70 ist, wobei mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-Einheiten

15 Ethylenoxid-Einheiten sind.

In EP-A-0 593 392 wird die Verwendung von Verbindungen der Formel



20

wobei

$R_4$  ein  $C_{12}$ - $C_{24}$ -Alkyl- oder Alkenylrest, X H oder  $SO_3M$  bedeutet und M für H, Alkalimetall oder Ammonium steht und  $n+o=2-20$  ist, als Egalisierhilfsmittel beim Färben von Fasermaterialien aus natürlichem oder synthetischem Polyamid in

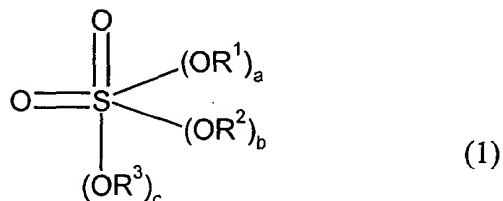
25 wässriger Flotte beschrieben.

Auch in Wool Dyeing (Hrsgeber: D. M Lewis; 1992, Society of Dyers and Colourists) werden sulfatierte ethoxylierte Amine als amphotere Hilfsmittel für das Färben von Wolle beschrieben.

30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, neue Substanzen zur Verfügung zu stellen, die für den Einsatz als Egalisiermittel bei der Färbung von Textilmaterialien, insbesondere Wolle, geeignet sind.

- 5 Gelöst wird diese Aufgabe durch Mischungen von Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel 1,



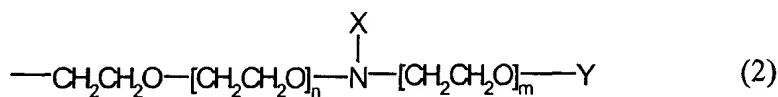
worin

10

$\text{R}^1$  ein aliphatischer Rest mit 1-30 C-Atomen ist,

$\text{R}^2$  ein Rest der allgemeinen Formel 2 ist,

15



wobei

$n$  eine ganze Zahl von 0 - 30,

20

$m$  eine ganze Zahl von 1 - 29,

$X$  ein aliphatischer Rest mit 4-24 C-Atomen und

25

$Y$  H oder  $\text{SO}_2(\text{OM})$  ist, wobei M unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-

(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-ammonium oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanol)-ammoniumionen steht,

R<sup>3</sup> einen Rest der allgemeinen Formel 3 darstellt,

5



wobei

p eine ganze Zahl von 4 - 35 ist,

10

R<sup>4</sup> H, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Mischungen aus H und Methyl bedeutet und

Z H, Methyl, Ethyl oder SO<sub>2</sub>(OM) ist, wobei M unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanol)-ammoniumionen steht, und

15

a, b und c gleich oder verschieden und 0, 1 oder 2 sind und  
a+b+c=2 ist,

20

erhältlich durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit einer Mischung der Alkohole R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH und R<sup>3</sup>OH, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die für die allgemeine Formel 1 genannten Bedeutungen besitzen, Y jedoch ausschließlich für Wasserstoff und Z entweder für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht.

25

In den Schwefelsäureestern der Formel 1 steht der Rest R<sup>1</sup> für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 1-30 C-Atomen. Beispiele für geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl,

30

Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, 2-Ethylhexyl und n-Octyl.

Beispiele für geradkettige oder verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppen sind n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl und n-Docosyl.

Die Bedeutung der Alkenylgruppe umfasst geradkettige und verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylgruppen mit 1, 2 oder 3 Doppelbindungen. Vorzugsweise handelt es sich um geradkettige oder verzweigte C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl-, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen. Beispiele für Alkenylgruppen sind Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Tridecenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl, Octadecenyl, Nonadecenyl, Hexadecadienyl, Hexadecatrienyl, Octadecadienyl sowie Octadecatrienyl.

Die Bedeutung des Alkyl- bzw. Alkenylrestes für den Rest R<sup>1</sup> umfasst auch Mischungen verschiedener Alkyl- bzw. Alkenylgruppen, wie sie z.B. in natürlichen Fetten und Ölen, z.B. Kokosöl, Palmkernöl, Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Leinöl, Rapsöl oder Talgfett vorkommen.

Im Rest R<sup>2</sup> der allgemeinen Formel 2 steht X für einen aliphatischen Rest mit 4-24 Kohlenstoffatomen. Als solche aliphatischen Reste kommen geradkettige und verzweigte Alkyl- und Alkenylreste mit 4-24 C-Atomen, bevorzugt 12-24 und besonders bevorzugt 16-22 C-Atomen in Betracht. Insbesondere steht X für einen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, Docosyl-, Octadecenyl- oder Abietylrest.

Die Bedeutung des Alkyl- bzw. Alkenylrestes für X umfasst dabei ebenfalls Mischungen verschiedener Alkyl- bzw. Alkenylgruppen, wie sie z.B. in natürlichen Fetten und Ölen, z.B. Kokosöl, Palmkernöl, Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Leinöl, Rapsöl oder Talgfett vorkommen.

Die Gruppe Y steht im Rest  $R^2$  der allgemeinen Formel 2 für H oder  $SO_2(OM)$ . Für M kommen als Kationen unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkalimetall-, bevorzugt Natrium- oder Kalium, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $C_2$ - $C_6$ -Alkanol)-ammoniumionen zum Einsatz. Letztere leiten sich insbesondere von Mono-, Di- oder Triethanolamin ab.

Der Index n steht im Rest  $R^2$  der allgemeinen Formel 2 für eine ganze Zahl von 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5. Der Index m steht im Rest  $R^2$  der allgemeinen Formel 2 für eine ganze Zahl von 1 bis 29, bevorzugt 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5.

Im Rest  $R^3$  der allgemeinen Formel 3 steht die Gruppe Z für H, Methyl, Ethyl oder  $SO_2(OM)$ . Vorzugsweise steht Z für H oder  $SO_2(OM)$ . Für M kommen als Kationen unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkalimetall-, bevorzugt Natrium- oder Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $C_2$ - $C_6$ -Alkanol)-ammoniumionen in Frage. Letztere leiten sich insbesondere von Mono-, Di- oder Triethanolamin ab.

25

Der Rest  $R^4$  in der allgemeinen Formel 3 bedeutet Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder auch Mischungen aus Wasserstoff und Methyl. Bevorzugt steht  $R^4$  für Wasserstoff oder Methyl. Bei Mischungen aus Wasserstoff und Methyl können maximal 80% des Gesamtwertes von  $R^4$  für Methyl und minimal 20 % des Gesamtwertes von  $R^4$  für Wasserstoff stehen.

30

Der Index p steht in der allgemeinen Formel 3 für eine ganze Zahl von 4 bis 35, bevorzugt 9 bis 22.

5 Bevorzugt sind Mischungen von Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel 1, wobei

$R^1$  ein aliphatischer Rest mit 4-30 C-Atomen ist,

10  $R^2$  einen Rest der allgemeinen Formel 2 darstellt, worin

n eine ganze Zahl von 0 - 10,

m eine ganze Zahl von 1 - 10,

15 X ein aliphatischer Rest mit 12-24 C-Atomen und

20 Y H oder  $SO_2(OM)$  ist, wobei M unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $C_2$ - $C_6$ -Alkanol)-ammoniumionen steht,

$R^3$  einen Rest der allgemeinen Formel 3 darstellt, worin

m eine ganze Zahl von 3 - 35,

25

$R^4$  H oder Methyl und

30 Z H, Methyl, Ethyl oder  $SO_2(OM)$  ist, wobei M unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl)-ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $C_2$ - $C_6$ -Alkanol)-ammoniumionen steht, und



a, b und c gleich oder verschieden und 0, 1 oder 2 sind und  
 $a+b+c=2$  ist.

5 Besonders bevorzugt sind Mischungen von Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel 1, wobei

$R^1$  ein aliphatischer Rest mit 8-20 C-Atomen ist,

10  $R^2$  einen Rest der allgemeinen Formel 2 darstellt, worin

n eine ganze Zahl von 0 - 5,

m eine ganze Zahl von 1 - 5,

15

X ein aliphatischer Rest mit 16-22 C-Atomen und

Y H ist,

20  $R^3$  einen Rest der allgemeinen Formel 3 darstellt, worin

p eine ganze Zahl von 9-22,

$R^1$  H und

25

Z H ist und

a, b und c gleich oder verschieden und 0, 1 oder 2 sind und  
 $a+b+c=2$  ist.

30

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Mischungen von Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel 1 durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit einer Mischung der Alkohole  $R^1OH$ ,  $R^2OH$  und  $R^3OH$ , wobei in diesen Alkoholen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die für die allgemeine Formel 1 genannten Bedeutungen besitzen, Y jedoch ausschließlich für Wasserstoff und Z entweder für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht.

In einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man insgesamt 3 mol einer Mischung der Alkohole  $R^1OH$ ,  $R^2OH$  und  $R^3OH$  mit 1,5 bis 2,5 mol, bevorzugt mit 1,5 bis 1,8 mol Sulfurylchlorid um.

Die drei Alkohole  $R^1OH$ ,  $R^2OH$  und  $R^3OH$  können dabei in folgenden Mengenverhältnissen zueinander verwendet werden:

$R^1OH$	10 - 40, bevorzugt 30 - 40 mol %
$R^2OH$	20 - 80, bevorzugt 30 - 40 mol % und
$R^3OH$	10 - 40, bevorzugt 30 - 40 mol %,

wobei die Summe der Mengen der drei Alkohole immer 100 mol% beträgt.

Üblicherweise legt man zunächst die Alkohole  $R^1OH$ ,  $R^2OH$  und  $R^3OH$  vor, erwärmt diese Mischung unter Aufschmelzen der Alkohole und gibt bei 40 bis 60°C das Sulfurylchlorid zu. Bei dieser Zugabe kommt es zu einer Erhöhung der Temperatur, in der Regel auf mindestens 80°C. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei erhöhter Temperatur, bevorzugt ungefähr 100°C, nachgerührt. Durch Verminderung des Drucks ist es möglich, die bei der Umsetzung entstandene HCl aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen. Es hat sich ferner bewährt, anschließend durch Zugabe einer Base wie Natronlauge oder Diethanolamin einen pH-Wert von 5 bis 7 einzustellen.

Die Alkohole  $R^1OH$  sind allgemein zugänglich. Die Herstellung der Alkohole  $R^2OH$  kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen und ist beispielsweise in der DE-A-1 940 178 beschrieben. Zunächst lagert man 2 bis 60 Mol Ethylenoxid an ein aliphatisches Amin  $X-NH_2$  an, wobei X die oben angeführte Bedeutungen besitzt. Als  
5 aliphatische Amine haben sich insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, Docosyl, Octadecenyl- oder Abietylamin bewährt.

Bevorzugte Beispiele sind ferner Umsetzungsprodukte aus 1 mol Talgfettamin mit 2 mol, 5 mol oder 10 mol Ethylenoxid.

10

Die Veresterung der endständigen OH Gruppe im Rest  $R^2$ , so dass Y anschließend für  $SO_2(OM)$  steht, ist im Rahmen der Umsetzung der Alkohole mit Sulfurylchlorid möglich, sofern mit einem Überschuss an Sulfurylchlorid gearbeitet wird.

15

Die Alkohole  $R^3OH$  sind allgemein zugänglich. Bevorzugte Beispiele für  $R^3OH$  sind Triethylenglykol und Polyethylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 200 bis 1 500 g/mol oder Monomethyl- bzw. Monoethylether dieser Verbindungen.

20

Die Veresterung der endständigen OH Gruppe im Rest  $R^3$ , so dass Z anschließend für  $SO_2(OM)$  steht, ist im Rahmen der Umsetzung der Alkohole mit Sulfurylchlorid möglich, sofern mit einem Überschuss an Sulfurylchlorid gearbeitet wird.

25

Natürlich sind auch alle anderen dem Fachmann bekannten Herstellungsmethoden geeignet, solange sie zu den erfindungsgemäßen Mischungen von Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel 1 führen.

30

Das sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Umsetzung bildende Reaktionsprodukt stellt eine Mischung von verschiedenen Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel 1 dar. Sofern gewünscht, ist es auch möglich, aus diesen Mischungen einzelne Schwefelsäureester durch geeignete und dem Fachmann geläufige Methoden abzutrennen.

Gegenstand der Erfindung sind auch spezielle Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1, worin

5  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die für die erfindungsgemäßen Mischungen der Schwefelsäureester genannten Bedeutungen besitzen und

a, b und c gleich oder verschieden und 0 oder 1 sind und  
 $a+b+c=2$  ist.

10

Bevorzugt sind solche Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1, worin

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die für die bevorzugten Mischungen der Schwefelsäureester genannten Bedeutungen besitzen und

15

a, b und c gleich oder verschieden und 0 oder 1 sind und  
 $a+b+c=2$  ist.

Besonders bevorzugt sind solche Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1, worin

20

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die für die besonders bevorzugten Mischungen der Schwefelsäureester genannten Bedeutungen besitzen und

a, b und c gleich oder verschieden und 0 oder 1 sind und  
25  $a+b+c=2$  ist.

30

Die erfindungsgemäßen Mischungen der Schwefelsäureester der Formel I bzw. die speziellen oben definierten Schwefelsäureester liegen in der Regel bei Raumtemperatur in fester, wachsartiger Form vor. Im Bereich von 30 bis 60°C beginnen sie zu schmelzen. Um diese Mischungen der Schwefelsäureester bzw. die speziellen Schwefelsäureester in eine flüssige und damit anwendungsfreundlichere, weil leicht-

ter dosierbare Form zu überführen, empfiehlt es sich, organische oder wässrig-organische Formulierungen herzustellen.

5 Gegenstand der Erfindung sind daher auch organische oder wässrig-organische Formulierungen enthaltend 25-70 Gew.-% der Mischungen der Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1 oder der speziellen oben definierten Schwefelsäureester. Als organische Lösungsmittel sind solche geeignet, die sich gegenüber den Schwefelsäureestern inert verhalten und wassermischbar sind. Bevorzugt werden Mono-, Di- oder Oligoethylenglykole, -propylenglykole oder -ethylen/ propylenglykole, deren  
10 Mono- oder Diether oder Mischungen daraus eingesetzt. Insbesondere wird Butyldiglykol oder Methyldiglykol verwendet. Zur Herstellung der Formulierungen der Mischungen der Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1 kann das Reaktionsgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden.

15 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der Mischungen der Schwefelsäureester der Formel 1 oder der speziellen oben definierten Schwefelsäureester oder deren jeweiligen organischen oder wässrig-organischen Formulierungen als Färbemittel beim Färben von stickstoffhaltigen Fasermaterialien, bevorzugt Wolle.

20 Die Mischungen der Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1 oder die speziellen oben definierten Schwefelsäureester bzw. deren jeweilige organische oder wässrig-organische Formulierungen werden den Färbeflotten zugesetzt. Das Färben der stickstoffhaltigen Textilmaterialien, insbesondere Wolle, in Gegenwart der  
25 erfindungsgemäßen Mischungen der Schwefelsäureester der Formel 1 oder der speziellen oben definierten Schwefelsäureester kann dabei so durchgeführt werden, dass man das Färbegut zunächst in eine auf 40 - 50°C erwärmte Färbeflotte einbringt, die den Farbstoff, die Mischungen der Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1 oder die speziellen oben definierten Schwefelsäureester und Säuren, wie z.B. Essigsäure, enthält. Anschließend erhitzt man das Färbebad allmählich auf 100 bis 130°C  
30 und hält es so lange auf dieser Temperatur, bis es erschöpft ist. Es ist ebenso

5 möglich, das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die nur die Mischung der Schwefelsäureester der Formel 1 bzw. die speziellen Schwefelsäureester und Säure enthält, kurze Zeit bei 40 bis 50°C vorzubehandeln und erst dann dieser Flotte bei Temperaturen zwischen 40 bis 98°C die Farbstoffe zuzusetzen, anschließend die Temperatur des Färbebades allmählich auf 100 - 130°C zu steigern und bis zur Baderschöpfung auf dieser Temperatur zu halten.

10 Als Farbstoff kommen die für das Färben von stickstoffhaltigen Fasermaterialien, insbesondere Wolle, geeigneten anionischen Farbstoffe, z.B. Säurefarbstoffe, 1:1-Metallkomplexfarbstoffe, 1:2-Metallkomplexfarbstoffe oder Chromfarbstoffe sowie deren Mischungen in Betracht.

15 Die Mengen, in denen die erfindungsgemäßen Mischungen oder die speziellen Schwefelsäureester den Färbebädern zugesetzt wird, können in weiten Grenzen schwanken. Sie lassen sich durch Vorversuche leicht ermitteln. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0.25-3.0 Gew.-%, vorzugsweise 0.5 bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes, bewährt.

20 Das Färbeverfahren eignet sich für alle mit den aufgeführten Farbstoffen anfärbbaren stickstoffhaltigen Fasermaterialien, insbesondere für natürliche Polyamide, wie Wolle und Seide, für synthetische Polyamide, wie Hexamethylendiadipat, Poly-ε-caprolactam und Poly-ω-aminoundecansäure, für basisch modifizierte Polyacrylnitrile sowie für deren Mischungen untereinander oder mit anderen Fasermaterialien, wie solchen aus nativer und regenerierter Cellulose, Polyacrylnitril, Polyurethanen  
25 oder Polyestern. Die genannten anfärbbaren Fasermaterialien können dabei in den unterschiedlichsten Verarbeitungsformen vorliegen, beispielsweise als Flocke, Kammzug, texturierte Fäden, Spinnkabel, Garn, Gewebe, Gewirke oder Vliese.

30 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mischungen der Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1 bzw. der speziellen oben definierten Schwefelsäureester gelingt es, diese stickstoffhaltigen Textilmaterialien sehr gleichmäßig zu färben. Neben ihrer

hervorragenden Qualität als Färbereihilfsmittel zeigen die Mischungen der Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1 sowie die speziellen Schwefelsäureester überraschenderweise auch eine gute biologische Abbaubarkeit.

**Beispiele:**

**Beispiel 1** (Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung der Schwefelsäureester)

5

Ein Gemisch aus 27.0 g (0.1 Mol) Stearylalkohol, 40.0g (0.1 Mol) Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 400 und 48.8 g (0.1 Mol) eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Talgfettamin mit 5 Mol Ethylenoxid wird bei 55°C vorgelegt und innerhalb von 10 min mit 20.2 g (0.15 Mol) Sulfurylchlorid versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf 90°C. Unter einem leichten Stickstoffstrom lässt man anschließend 4 Stunden bei 100°C nachrühren. Es folgt eine weitere Stunde Nachrührzeit unter Vakuum (20 mbar). Man lässt auf 50°C abkühlen und stellt den Ansatz durch vorsichtige Zugabe von 45%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 5-6 ein. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer wachsartigen Masse.

15

**Beispiel 2** (Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung der Schwefelsäureester)

Es wird wie in Beispiel 1 angegeben verfahren, aber Diethanolamin anstatt der Natronlauge zum Neutralisieren des Ansatzes benutzt. Man erhält nach dem Abkühlen eine wachsartige Masse.

20

**Beispiel 3** (Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung der Schwefelsäureester)

25

Es wird wie in Beispiel 1 angegeben verfahren, aber auf das Neutralisieren verzichtet. Man erhält man eine wachsartige Masse, die, 5%ig in destillierten Wasser gelöst, einen pH-Wert von 2.8 zeigt.

30



**Beispiel 4** (Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung der Schwefelsäureester)

5 In Analogie zu Beispiel 1 wird die Umsetzung von 24.2 g (0.1 Mol) Hexadecylal-  
kohol, 40.0 g (0.1 Mol) Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 400  
und 48.8 g (0.1 Mol) eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Talgfettamin mit 5 Mol  
Ethylenoxid durchgeführt. Nach dem Erkalten resultiert ein wachsartiges Produkt.

10 **Beispiel 5** (Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung der Schwefelsäureester)

Es wird wie in Beispiel 4 angegeben verfahren, aber Diethanolamin anstatt der  
Natronlauge zum Neutralisieren des Ansatzes benutzt. Man erhält ebenfalls eine  
wachsartige Masse.

15

**Beispiel 6** (Herstellung einer flüssigen Zubereitung der Mischung der Schwefelsäureester aus Beispiel 2)

20 100 g der erfindungsgemäßen Mischung aus Beispiel 2 werden bei 50°C mit 100 g  
Butyldiglykol bis zur klaren Lösung verrührt. Anschließend lässt man abkühlen.

**Beispiel 7** (Herstellung einer flüssigen Zubereitung der Mischung der Schwefelsäureester aus Beispiel 5)

25 30 g der erfindungsgemäßen Mischung aus Beispiel 5 werden bei 50°C mit 40 g  
Butyldiglykol und 30 g entmineralisierten Wasser bis zur klaren Lösung verrührt.  
Anschließend lässt man abkühlen.

**Beispiel 8** (Anwendung)

30 g Wollkammgarn werden in einem Zirkulationsfärbeapparat (Typ Color Star der Firma Mathis) wie folgt gefärbt. Prozentangaben beziehen sich hierbei auf das Warengewicht. Die eingesetzten ISOLANE® sind Farbstoffe der DyStar Deutschland GmbH & Co. KG.

*1. Färbung*

Flottenumpumpung: Wechselseitig 4 min von innen nach außen und 2 min von außen nach innen

Flotte: ISOLAN Gelb K-GLN 250%	0.3%
ISOLAN Bordo R 220%	0.15%
ISOLAN Grau K-BRLS 200%	0.3%
Natriumsulfat	5%
Essigsäure 60%	3%
Mischung gemäß Beispiel 1	0.5%

pH-Wert der Flotte: 4.5

Flottenverhältnis: 1:20

Starttemperatur: 50°C

10 min Vorlaufzeit bei 50°C

Aufheizen auf 98°C (Aufheizgeschwindigkeit 2°C/min)

30 min bei 98°C halten

Abkühlen auf 70°C (Abkühlgeschwindigkeit 2°C/min)

5 min bei 70°C halten

Ablassen der Flotte

*2. Spülen*

Flottenumpumpung: Wechselseitig 4 min von innen nach außen und 2 min von außen nach innen

Temperatur: 40°C

Spüldauer: 12 min

Ablassen der Spülflotte

Auffüllen neuer Spülflotte

5 Temperatur: 60°C

Spüldauer: 12 min

Ablassen der Spülflotte

3. Absaugen und Trocknen der Kammgarnspule

10 12 Stunden bei 50°C

Aus dem gefärbten Wollkammgarn wird ein Strickstück Innen-Mitte-Außen hergestellt. Bewertet wird der Farbtonablauf des Strickstückes, d.h. die Farbtonabweichung zwischen dem inneren-, mittleren- und äußeren Bereich der Kammgarnspule.

15

Es resultiert ein Strickstück mit einwandfreiem Farbtonablauf.

**Beispiel 9** (Anwendung)

20 Wird die in Beispiel 8 beschriebene Färbung mit folgender Flotte

ISOLAN Gelb S-GL 0.3%

ISOLAN Rot S-RL 0.3%

ISOLAN Grau S-GL 0.3%

Natriumsulfat 5%

25 Essigsäure 60% 3%

Mischung gemäß Beispiel 5 0.5%

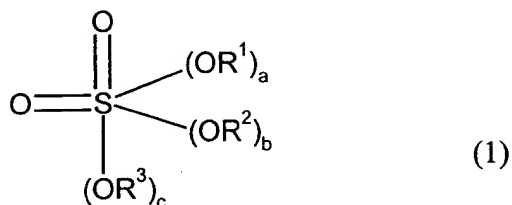
durchgeführt, so resultiert ebenfalls ein Strickstück mit einwandfreiem Farbtonablauf

**Beispiel 10 und 11** (Vergleichsbeispiele)

- 5 Wird die in den Beispielen 8 und 9 beschriebene Färbung ohne die erfindungsgemäße Mischung von Schwefelsäureestern als Hilfsmittel durchgeführt, so resultiert aus dem gefärbten Wollkammgarn ein Strickstück, das einen sehr deutlichen Innen-Mitte-Außen-Effekt, d.h. einen starken Farbtonunterschied innerhalb des Strickstückes zeigt.

**Patentansprüche:**

1. Mischung von Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel 1,



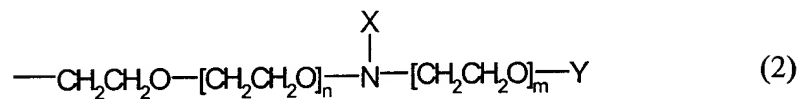
5

worin

$\text{R}^1$  ein aliphatischer Rest mit 1-30 C-Atomen ist,

10

$\text{R}^2$  einen Rest der allgemeinen Formel 2 darstellt,



wobei

15

$n$  eine ganze Zahl von 0 - 30

$m$  eine ganze Zahl von 1 - 29

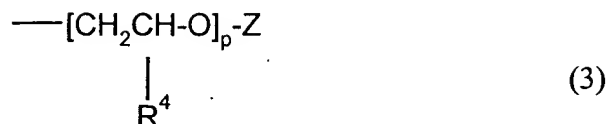
$\text{X}$  ein aliphatischer Rest mit 4-24 C-Atomen und

$\text{Y}$  H oder  $\text{SO}_2(\text{OM})$  ist, wobei M unabhängig voneinander für H, Alkalimetall, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl)-ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkanol)-ammoniumionen steht,

20

$\text{R}^3$  einen Rest der allgemeinen Formel 3 darstellt,

25



wobei

p eine ganze Zahl von 4 - 35 ist,

R<sup>4</sup> H, Methyl, Ethyl oder Phenyl oder Mischungen aus H und Methyl bedeutet und

Z H, Methyl, Ethyl oder SO<sub>2</sub>(OM) ist, wobei M unabhängig voneinander für H, Alkalimetall, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanol)-ammoniumionen steht, und

a, b und c gleich oder verschieden und 0, 1 oder 2 sind und  
a+b+c=2 ist,

erhältlich durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit einer Mischung der Alkohole R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH und R<sup>3</sup>OH, wobei in diesen Alkoholen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die für die allgemeine Formel 1 genannten Bedeutungen besitzen, Y jedoch ausschließlich für Wasserstoff und Z entweder für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht.

2. Mischungen von Schwefelsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sup>1</sup> ein aliphatischer Rest mit 4-30 C-Atomen ist,

R<sup>2</sup> ein Rest der allgemeinen Formel 2 ist, worin

n eine ganze Zahl von 0 - 10,

5                    m        eine ganze Zahl von 1 - 10,  
                     X        ein aliphatischer Rest mit 12-24 C-Atomen und  
                     Y        H oder SO<sub>2</sub>(OM) ist, wobei M unabhängig voneinander für H,  
                                 Alkalimetall, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
                                 Alkyl)-ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- (C<sub>2</sub>-  
                                 C<sub>6</sub>-Alkanol)-ammoniumionen steht und

                     R<sup>3</sup>        einen Rest der allgemeinen Formel 3 darstellt, worin

10                    m        eine ganze Zahl von 3 - 35,

                     R<sup>4</sup>        H oder Methyl und

15                    Z        H, Methyl, Ethyl oder SO<sub>2</sub>(OM) ist, wobei M unabhängig von-  
                                 einander für H, Alkalimetall, Ammonium, Mono-, Di-, Tri-  
                                 oder Tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-ammoniumionen oder Mono-, Di-,  
                                 Tri- oder Tetra-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanol)-ammoniumionen steht, und

20                    a, b und c        gleich oder verschieden und 0, 1 oder 2 ist und  
                                 a+b+c=2 ist.

3.        Mischungen von Schwefelsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
                     zeichnet, dass

25                    R<sup>1</sup>        ein aliphatischer Rest mit 8-20 C-Atomen ist,

                     R<sup>2</sup>        ein Rest der allgemeinen Formel 2 ist, worin

30                    n        eine ganze Zahl von 0 - 5,

                     m        eine ganze Zahl von 1 - 5,

                     X        ein aliphatischer Rest mit 16-22 C-Atomen und

Y H ist,

$R^3$  einen Rest der allgemeinen Formel 3 darstellt, worin

5 p eine ganze Zahl von 9-22,

$R^4$  H und

Z H ist und

a, b und c gleich oder verschieden und 0, 1 oder 2 ist und

10 a+b+c=2 ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Mischungen von Schwefelsäureestern nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung der Alkohole  $R^1OH$ ,  $R^2OH$  und  $R^3OH$  mit Sulfurylchlorid umsetzt, wobei in diesen Alkoholen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die für die allgemeine Formel 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, Y jedoch ausschließlich für Wasserstoff und Z entweder für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen.

15

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man 3 mol der Mischung der Alkohole  $R^1OH$ ,  $R^2OH$  und  $R^3OH$  mit 1,5-2,5 mol, bevorzugt 1,5-1,8 mol Sulfurylchlorid umsetzt.

20

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkohole  $R^1OH$ ,  $R^2OH$  und  $R^3OH$  in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt werden

25

$R^1OH$  10 - 40, bevorzugt 30 - 40 mol %

$R^2OH$  20 - 80, bevorzugt 30 - 40 mol % und

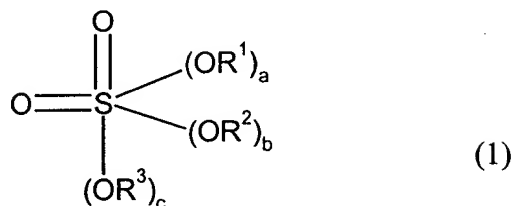
$R^3OH$  10 - 40, bevorzugt 30 - 40 mol %,

30

wobei die Summe der Mengen der drei Alkohole immer 100 mol% beträgt.



7. Schwefelsäureester der allgemeinen Formel 1



5 wobei

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die für die Mischungen der Schwefelsäureester in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen und

10 a, b und c gleich oder verschieden und 0 oder 1 sind und  $a+b+c=2$  ist.

8. Schwefelsäureester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass

15  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die für die Mischungen der Schwefelsäureester in Anspruch 2 genannten Bedeutungen besitzen und

a, b und c gleich oder verschieden und 0 oder 1 sind und  $a+b+c=2$  ist.

20

9. Schwefelsäureester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die für die Mischungen der Schwefelsäureester in Anspruch 3 genannten Bedeutungen besitzen und

25

a, b und c gleich oder verschieden und 0 oder 1 sind und  $a+b+c=2$  ist.

10. Organische oder wässrig-organische Formulierungen enthaltend 25 - 70 Gew.-% der Mischungen der Schwefelsäureester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3 oder der Schwefelsäureester nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9.
- 5
11. Organische oder wässrig-organische Formulierungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Lösungsmittel Mono-, Di- oder Oligoethylenglykole, -propylenglykole oder -ethylen/propylenglykole, deren Mono- oder Diether oder Mischungen daraus, insbesondere Butyldiglykol oder Methyldiglykol eingesetzt werden.
- 10
12. Verwendung der Mischungen der Schwefelsäureester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, der Schwefelsäureester nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9 oder der Formulierungen nach Anspruch 10 oder 11 als Färbereihilfsmittel beim Färben von stickstoffhaltigen Fasermaterialien, bevorzugt Wolle.
- 15
13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei die Färbung mit Säurefarbstoffen, 1:1-Metallkomplexfarbstoffen, 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, Chromfarbstoffen oder deren Mischungen durchgeführt wird.
- 20

## Mischungen von Schwefelsäureestern

### Z u s a m m e n f a s s u n g

Bereitgestellt werden neue Mischungen von Schwefelsäureestern sowie spezielle Schwefelsäureester und ein Verfahren zu deren Herstellung durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit speziellen Alkoholen. Diese Mischungen von Schwefelsäureestern sowie die speziellen Schwefelsäureester eignen sich als Egalisierungsmittel für die Färbung von stickstoffhaltigen Fasermaterialien.